

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

2001. 10. 4

[技術情報室]

生物圏での核種移行等環境リスク 評価に関する研究 (Ⅲ)

(受託研究)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
P	J1600 93-003	1993. 12.2

この資料は技術管理室保存資料です
閲覧には技術資料閲覧票が必要です
動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1993年3月

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

に配布するものです。したがって、その取扱いには十分注意を払ってください。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。

生物圏での核種移行等環境リスク評価に関する研究 (Ⅲ)

大橋弘士* 佐藤正知*

要 旨

放射性廃棄物処分の安全評価に関しては、シナリオ解析に基づきモデル化が行われ、気孔を有する均一媒体や、亀裂を含む地層について、核種収着過程を含む移流分散の式により安全解析が行われてきた。

表層土壌中や、比較的地表に近い、水はけの悪いところでは10%にのぼるフミン物質等の有機物の存在する場合がある。このとき、核種は錯体を形成したり、擬似コロイドとして地下水とともに移動したり、有機物に取り込まれてある程度固定される可能性もある。従って、従来の移行モデルに加え、有機物の関与する移行過程も加味したモデルについて検討する必要がある。

本研究では天然有機物の主要成分と考えられているフミン酸の核種移行に与える影響について明らかにするため、バッチ法により花崗岩粉末に対するSrの収着挙動に与えるフミン酸の影響を検討した。昨年度は和光純薬(株)製のフミン酸を用い、花崗岩粉末、フミン酸、Sr-85からなる系で、花崗岩に対するSrの分配係数の時間依存、pH依存、Sr濃度依存、フミン酸濃度依存について検討するとともに、フミン凝集体の生成挙動についても検討した。これに対し今年度は、広く世界の研究者の間で用いられているAldrich社製のフミン酸を用いて同様な研究を行った。両フミン酸の間で、分配係数のpH依存とSr濃度依存、特に凝集体の生成挙動について明白な違いがあることが分かった。

さらに、核種移行に関するフミン酸の影響について、従来の研究を調査し、整理した。現在のところ、まだ、モデル化に直接役立つ研究成果は見られず、今後、さらに広範な研究を進める必要があるものと考えられる。

* 北海道大学工学部原子工学科

目次

要旨

第1章	序論	1
第2章	実験	4
2-1	岩石試料および溶液の調製	4
2-1-1	岩石試料	4
2-1-2	非放射性Sr溶液の調製	5
2-1-3	St-85トレーサー溶液の調製	6
2-1-4	フミン酸溶液の調製	7
2-1-5	イオン強度調整用溶液の調製	7
2-2	分配係数の測定	7
2-2-1	時間依存実験	9
2-2-2	pH依存実験	11
2-2-3	Sr濃度依存実験	13
2-2-4	フミン酸濃度依存実験	15
2-3	Sr-85の定量	16
第3章	結果及び考察	17
3-1	時間依存性	17
3-2	pH依存性	20
3-3	Sr濃度依存性	23
3-4	フミン酸濃度依存性	26
第四章	核種移行に与えるフミン酸の影響に関する従来の研究	29
4-1	核種移行と天然の有機物質	29
4-2	核種移行に与えるフミン酸とフルボ酸の挙動	30
4-3	金属イオンのフミン酸錯体	
4-3-1	フミン酸の採取と精製	32
4-3-2	フミンコロイドの特性評価	33
4-3-3	分光光度法によるフミン酸錯体の錯形成定数の決定	34
4-3-4	Schubert法による錯形成定数の決定	36
	まとめ	42
	参考文献	43

第 1 章 序 論

表層土壌中や深地層の地下水系で、放射性核種は、吸着と脱着、沈殿と溶解、ろ過、酸化還元、加水解離、錯形成、コロイドの生成などの物理化学的過程を経て移行する。

核種は地下水中に存在する各種の配位子と錯体を形成するので、核種の移行速度は配位子の存在に大きく影響を受ける可能性がある。最近になって、 $-COOH$ や $-OH$ を有する有機配位子が注目されるようになり、それらと核種イオンとの錯形成定数の測定に関する研究が進められつつある。

天然に存在する有機化合物としては、メタン、低分子量の脂肪酸、複雑な高分子化合物のフミン酸やフルボ酸がある。深地層中では、溶解した有機炭素の濃度は $0.1\sim$ 数 100mg/l であるが、地下水の流れ込みなどの影響を受けるため場所によって著しく異なる。

土壌や堆積物中にも有機物が存在し、その有機物のうち最も多く存在するのは、高分子化学種であるフミン物質、即ち、フミン酸、フルボ酸および土壌フミンである。その一部は可溶性である。これらの物質が可溶性となるのは、アミノ基、水酸基、カルボキシル基を有するためである。このうちフミン物質は比較的金属イオンと安定な錯体をつくることが知られている。

フミン物質、即ち、フミン酸、フルボ酸と土壌フミンは必ずしも明確に定義できるものではない。フミン物質は黒色の部分的には芳香族の親水性の高分子電解質で、数 100 から数 10 万の分子量を有する。

フミン酸はフルボ酸に比べ、酸素の含有率が低く、炭素含有量が高い。官能基分析の結果、フミン酸はフルボ酸に比べ $-COOH$ と、アルコール性 OH 基の割合が低いことが報告されている。フミン化過程 (Humification) の第一段階でフミン酸が生成する。第二段階でフミン酸が化学的な酸化や酵素による酸化を受けカルボン酸が生成する。

地下水中のフミン酸と土壌中のフミン酸は多少特性が異なる。地下水中のフミン酸は土壌からの雨水による溶解とろ過の過程を経ていると言われている。

錯形成を考える場合、アミノ酸がまず注目されるが、大半はたんぱく質や土壌

の成分に収着されており、アミノ酸は低い濃度でしか存在しない。また、脂肪族カルボン酸は配位子として重要である可能性が高い。その他の低分子量の有機酸は、地下水中の濃度が低く、塩素イオンや、硫酸イオンなどの無機酸による錯形成効果に比べて、無視できるものと考えられる。

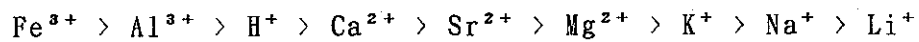
低レベル放射性廃棄物の浅地層陸地処分や高レベル廃棄物の地層処分の体系は人工障壁と天然の地層である天然障壁から構成される多重障壁概念に基づいている。放射性核種は人工障壁により何重にも閉じこめられ、核種の天然の地層への放出（漏洩）は長期にわたって抑制される。地下水が処分場に侵入した場合、核種は固化体から溶出し、人工障壁、さらには天然障壁を移行することになる。

表層の土壌や、深地層による核種の収着は核種移行を遅延させる上で、最も期待の持てるものである。天然の地層に運ばれてきた核種はイオン交換、物理吸着、化学吸着等により、土壌や鉱物表面に収着され、一般に移行が著しく遅延される。従来、地下水による核種移行と地層による収着過程に基づき安全解析が進められてきた。

一方、特に表層土壌中や、地層に比較的近い地層中には動物や植物の遺体が微生物によって分解され生成した土壌フミン、フミン酸、フルボ酸などのフミン物質が広く存在している。その存在量は、乾燥した草原の地表では5~6%、砂を含む土壌中には1%程度、水はけの悪いところには10%程度存在する。地下水や地表水といった浅地層地下水にも炭素量にして0.1~1.3mg/l、河川水で3~20mg/lのフミン物質が存在すると報告されている⁽¹⁾。

また、フミン物質は分子量が大きく、フルボ酸で300~2000、フミン酸で1000~5000、土壌フミンで5000~100000と言われており⁽²⁾、複雑な構造をしている。フミン酸の一般的な性質として、アルカリ性溶液には可溶で酸性では沈澱することが知られている。また、-COOH基や酸性-OH基に富んでいることからいろいろな金属イオンと錯体を作るという性質を持っており、放射性核種の移行挙動を考える上で重要と考えられる。

フミン酸は天然水中では一般に Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等の陽イオンと結合して存在する。ここに他の陽イオンが加えられるとイオン交換が起こる。この時、一般に1価の陽イオンより多価の陽イオンの方が優先的に交換されることが分かっている。1価、2価および3価の陽イオンの交換能は次の通りである⁽²⁾。



ここで、 H^+ は 2価に近い挙動をし、 Mg^{2+} は 1価に近い挙動をされると言われている。このような特性を有するフミン酸は核種を収着し、コロイド状となって地下水とともに核種を移動させたり、核種が岩石に収着するのを促したりと、核種移行に影響を与える可能性があり、地層処分や陸地処分の安全解析を高度化する上でその挙動解明が待たれる。

本研究では花崗岩と典型的な核分裂生成物であるSr、それにフミン酸を含む系について、バッチ法により花崗岩に対するSrの収着の時間、pH、Sr濃度およびフミン酸濃度の依存性を調べた。

第 2 章 実 験

2-1 岩石試料および溶液の調製

分配係数測定に用いられる岩石試料の調製、および、Sr-85トレーサー溶液、担体としての非放射性Sr溶液、フミン酸溶液、イオン強度調整用溶液の調製の手順を以下に示す。

2-1-1 岩石試料

岩石試料には茨城県稲田産花崗岩を用いた。この花崗岩の化学組成、鉱物組成、および粒度範囲を表 2-1と表 2-2に示す。

ダイヤモンドカッターで厚さ約 5mmに切断した花崗岩を、鉄乳鉢を用いて粉碎し、粒径 250~500 μ m (30~60mesh) にふるい分けた。得られた花崗岩粉末を蒸留水で洗浄し、50 $^{\circ}$ Cに保ったオーブンで1~2日間乾燥させた。以上の操作によって得られた花崗岩を実験に用いる岩石試料とした。

表 2-1 稲田産花崗岩の化学組成⁽³⁾

成分	酸化物の組成(wt%)	成分	酸化物の組成(wt%)
SiO ₂	76.49	MgO	0.20
TiO ₂	0.19	CaO	1.98
Al ₂ O ₃	12.06	Na ₂ O	3.00
Fe ₂ O ₃	0.57	K ₂ O	3.02
FeO	1.16	H ₂ O(+)	0.30
MnO	0.03	H ₂ O(-)	0.40

表 2-2 稲田花崗岩の鉱物組成および粒度範囲⁽³⁾

鉱物	鉱物組成 (vol.%)	粒度範囲
斜ブチロル沸石	30-50	< 0.01
α -クリストバル石	30-50	< 0.001
モンモリロナイト	15-20	< 0.001
セラドナイト	5-10	< 0.001
石英	5-10	0.1-2.0
斜長石	5-10	0.1-2.0
普通角閃石	僅少	< 0.1

2-1-2 非放射性 Sr溶液の調製

和光純薬(株)製 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (=266.6)を 0.3048g秤量し、メスフラスコに入れ、2回蒸留水を加えて 1ℓとした。

$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の分子量が 266.6、Srの原子量が 87.62なので、秤量分取した $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の重量をm(g)とすると、このSr溶液の濃度は

$$m \times \frac{M(\text{Sr})}{M(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \times 1000 \quad (\text{mg/l} = \text{ppm})$$

$$= 0.3048 \times \frac{87.62}{266.62} \times 1000 = 100.16 \quad (\text{ppm})$$

となる。この試料を 100ppm Sr溶液として用いた。

2-1-3 Sr-85トレーサー溶液の調製

トレーサーとして Sr-85を用いた。Sr-85の特性を以下に示す⁽⁴⁾。

質量数	A=85
半減期	T=64.84d
崩壊形式	EC(100%)
γ線エネルギー	E _γ =0.514MeV

本実験で用いた試薬の放射化学的特性、1991年 9月 1日の購入時点で以下の通りである。

NEN製品リスト	コードNo. NEZ 082-10
Sr-85	0.5N HCl溶液
放射能	18.5MBq (=500μCi)
比放射能	111GBq/g~1.11TBq/g (3~30Ci/g)
放射能純度	>99% (<1% Sr-89)

この試薬に含まれる Sr-85の重量は、 $1.67 \times 10^{-5} \text{g}$ から $1.67 \times 10^{-4} \text{g}$ となる。この購入したSr-85溶液は、検定日が1991年9月1日であるから、半減期補正を施すと、実験開始の1992年11月26日の時点では、

$$18.5 \times 10^6 \times \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{442}{64.84}} = 0.1677 \times 10^6$$

すなわち、0.167 MBqの Sr-85が存在していたことになる。

以上のような放射化学的特性を有するSr-85試料 (0.1677 MBq)を蒸留水で希釈して2.0ml中とした。この時Sr濃度は、8.34ppmから83.4ppm、比放射能は、83.8 kBq/mlとなる。

実験では、これを 20倍に希釈して使用した。従って、トレーサー溶液の

Sr濃度は 0.417ppmから4.17ppm、比放射能は4.19kBq/mlであった。

2-1-4 フミン酸溶液の調製

用いた試薬は Aldrich. Chem. Co. のフミン酸のナトリウム塩 (H1,675-2) である。これを以下に示す手順にしたがって精製し、以下の実験で用いる溶液を調製した。

- (1) 上記の試薬の2gを秤量し、ビーカーに入れ、0.01N NaOHを加えて溶解させた。未溶解の浮遊物を 2500rpmで 5分間遠心分離し、除去した。
- (2) 上の(1)で得た溶液を 0.1N HClで pH=1.3とし、フミン酸を沈澱させた。
- (3) この沈澱をNo.7の濾紙を用いて濾過し、濾紙上に残ったフミン酸の沈澱を蒸留水を噴霧させ洗浄した。
- (4) 得られた沈澱を濾紙ごと真空デシケータ内に入れ、液体窒素トラップを経てロータリーポンプで約半日間真空引きし、凍結乾燥した。乾燥した濾紙の表面に残った粉末を精製フミン酸として実験に用いた。
- (5) 以上の(1)~(4)の操作で得られた精製フミンを 21mg秤量し、1ℓのメスフラスコに入れ、0.01N NaOH 50mlを加え溶解し、さらに 2回蒸留水を加えて 1ℓとした。この 21mg/ℓフミン酸溶液を母液として実験に用いた。

2-1-5 イオン強度調整用溶液の調製

本研究では、イオン強度の調整をするのに 0.5mol/ℓの NaClO₄溶液を用いた。NaClO₄(=122.44) 30.6107gを 500mlのメスフラスコに入れ、2回蒸留水で 500mlとし、これを 0.5mol/ℓ NaClO₄溶液とした。

2-2 分配係数の測定

実験に用いたセルを図 2-1に示す。このセル中に花崗岩、SrCl₂ 溶液、フミン酸等を混合し、酸化を避けるため蓋をして外気と触れないようにした。蓋をしたセルは温度を一定に保った振とう機で所定の時間(主に 6日間)攪拌した後、マイクロピペット(max 1.0ml)で 2.0ml採取し、これを平衡濃度Cの測定に用いた。これとは別に、SrCl₂ 溶液とフミン酸等を同じ割合で混合し、花崗岩だけを

含まないセルを、時間依存、pH依存、Sr濃度依存、フミン酸濃度依存実験のためにそれぞれ1本ずつ用意し、同様に振とう機で攪拌して2.0ml採取したものを初期濃度 C_0 の測定に用いた。この時、分配係数 K_d (ml/g) は次式で与えられる。

$$K_d = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{W} \quad (1)$$

ここで、 C_0 : 被吸着物質の初期濃度 (mg/l)

C : 被吸着物質の平衡濃度 (mg/l)

V : 溶液体積 (ml)

W : 吸着材 (花崗岩粉末) 添加量 (g)

である。以上で定義した分配係数の時間依存、pH依存、Sr濃度依存およびフミン酸濃度依存の実験を行った。

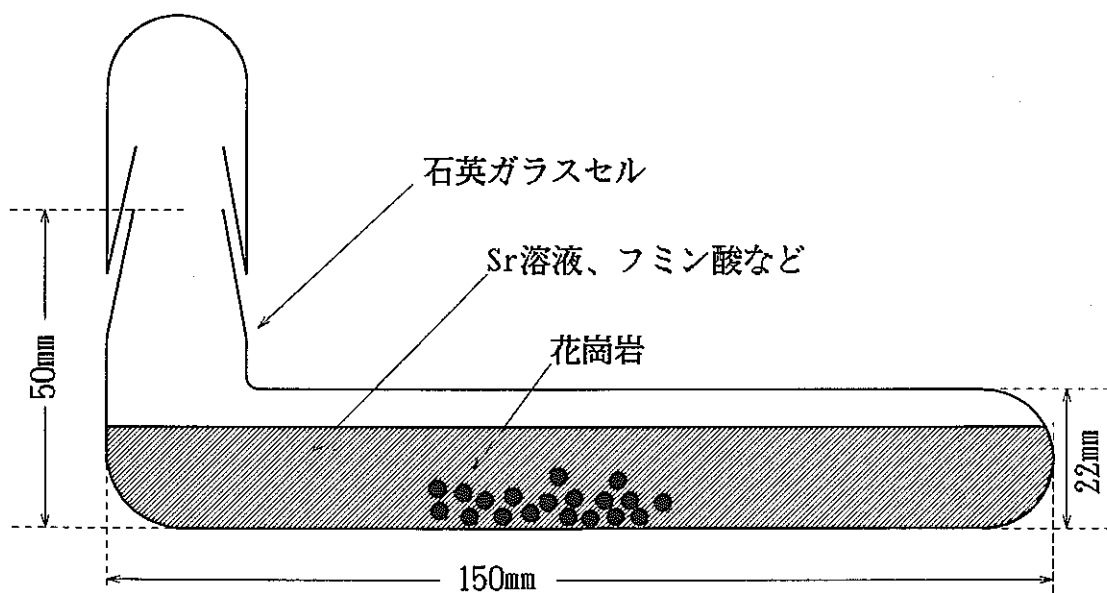


図2-1 実験に用いたセル

2-2-1 時間依存実験

分配係数は熱力学的平衡において定義されるものであるので、平衡に達するまでの時間を知る必要がある。

花崗岩、Sr溶液、フミン酸溶液などを表 2-3に示すような割合で図 2-1に示す実験用のセルに入れ、空気中の酸素や炭酸ガスとの接触を避けるために蓋をした。このセルを全部で 9本用意し、 28 ± 1 °Cに保った振とう機にセットし攪拌した。攪拌を開始してから、1, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 20, 25日後に 1本ずつ取り出し、マイクロピペットで液相から2.0mℓ採取しこれを平衡濃度 C_1 の測定に用いた。さらに、液相を 5, 0.45, 0.22, 0.1 μ mのシリンジフィルター (MILLIPORE 社製) で濾過した濾液を2mℓ採取したものをそれぞれ C_2, C_3, C_4, C_5 の測定用とした。

また、上記の 9本のセルとは別に花崗岩を含まず、溶液は上記のセルと同じ割合で混合して調製したセルを 1本用意し、攪拌した後、2.0mℓ採取し C_0 の測定を行った。

表 2-3 時間依存実験用の溶液の調製

100ppm Sr溶液	1.80mℓ
Sr-85溶液	0.50mℓ
蒸留水	3.30mℓ
NaClO ₄ 溶液	4.40mℓ
21mg/ℓ -フミン酸溶液	12 mℓ
花崗岩	1.0g

表 2-3の100ppmSr溶液以下フミン酸までの容量は計22mlであるので、時間依存実験におけるSr濃度、フミン酸濃度、イオン強度は次の通りである。

$$\text{Sr濃度} \quad ; \quad 100 \times \frac{1.8}{1000} \times \frac{1000}{22} = 8.18 \quad (\text{ppm})$$

$$\text{フミン酸濃度} \quad ; \quad 21 \times \frac{12}{1000} \times \frac{1000}{22} = 11.5 \quad (\text{mg}/\ell)$$

また、イオン強度は、

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_1 \times Z_1^2 + C_2 \times Z_2^2 + C_3 \times Z_3^2 + C_4 \times Z_4^2)$$

と表される。ここで、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 は、それぞれ Sr^{2+} 、 Cl^- 、 Na^+ 、 ClO_4^- の濃度 (mol/l)、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 はそれぞれのイオンの価数である。ここで、

$$C_1 = \frac{0.3048}{266.6} \times \frac{1.8}{1000} \times \frac{1000}{22} = 9.352 \times 10^{-5} \quad (\text{mol/l})$$

$$C_2 = \frac{0.3048}{266.6} \times \frac{1.8}{1000} \times 2 \times \frac{1000}{22} = 1.870 \times 10^{-4} \quad (\text{mol/l})$$

$$C_3 = C_4 = 0.5 \times \frac{4.4}{1000} \times \frac{1000}{22} = 0.1000 \quad (\text{mol/l})$$

$$Z_1 = 2 \quad Z_2 = -1 \quad Z_3 = 1 \quad Z_4 = -1$$

なので、イオン強度は、

$$I = \frac{1}{2} \{9.352 \times 10^{-4} \times 2^2 + 1.870 \times 10^{-4} \times (-1)^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.1 \times (-1)^2\}$$

$$= 0.104 \quad (\text{mol/l})$$

となる。

なお、時間依存の実験条件をまとめて表 2-4 に示す。

表 2-4 時間依存実験条件

時間	1, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 20, 25 (day)
pH	7.1 ± 0.6
Sr濃度	8.18 (ppm)
フミン酸濃度	11.5 (mg/l)
温度	28°C
イオン強度	0.10 (mol/l)

2-2-2 pH依存実験

時間依存実験の結果に基づき、花崗岩-Sr-フミン酸の系が平衡に達するまでの時間を6.0日間とした。pH依存実験では表2-5にしたがって溶液の調製を行った。pHの調整には0.01N HCl, 0.1N HCl, 0.01N NaOH, 0.1N NaOHを用いた。6日間、溶液を攪拌しながら保持した後、時間依存実験と同様の操作で、 $C_0 \sim C_5$ 測定用の試料を分取した。また、pH依存実験ではフミン酸を含まない系でも分配係数を測定し、フミン酸を含む系の結果と比較した。

pH依存実験におけるSr濃度とフミン酸濃度は、

$$\begin{aligned} \text{Sr濃度} & ; 100 \times \frac{3.6}{1000} \times \frac{1000}{22.2} = 16.2 \quad (\text{ppm}) \\ \text{フミン酸濃度} & ; 21 \times \frac{12}{1000} \times \frac{1000}{22.2} = 11.4 \quad (\text{mg/l}) \end{aligned}$$

である。

pHの調整に用いたHCl, NaOHの添加量はごくわずかなので無視すると、イオン強度は、

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{0.3048}{266.6} \times \frac{3.6}{1000} \times \frac{1000}{22} = 1.871 \times 10^{-4} \quad (\text{mol/l}) \\ C_2 &= \frac{0.3048}{266.6} \times \frac{3.6}{1000} \times \frac{1000}{22} \times 2 = 3.742 \times 10^{-4} \quad (\text{mol/l}) \\ C_3 &= C_4 = 0.1 \quad (\text{mol/l}) \\ Z_1 &= 2 \quad Z_2 = -1 \quad Z_3 = 1 \quad Z_4 = -1 \end{aligned}$$

の各々の値を用いて、

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \{1.871 \times 10^{-4} \times 2^2 + 3.742 \times 10^{-4} \times (-1)^2 + 0.10 \times 1^2 + 0.10 \times (-1)^2\} \\ &= 0.106 \quad (\text{mol/l}) \end{aligned}$$

となる。表 2-6に pH依存実験の条件をまとめて示す。

表2-5 pH依存実験用溶液の調製

セル No.	100ppm Sr溶液 (mℓ)	Sr-85 溶液 (mℓ)	pH調製用 溶液	NaClO ₄ 溶液 (mℓ)	蒸留水 (mℓ)	フミン 酸溶液 (mℓ)	花崗岩 (g)
1	3.60	0.200	0.1N HCl 0.500mℓ	4.40	1.50	12.0	1.00
2	3.60	0.200	0.01N HCl 0.500mℓ	4.40	1.50	12.0	1.00
3	3.60	0.200	0.01N HCl 0.0500mℓ	4.40	1.95	12.0	1.00
4	3.60	0.200	0.01N HCl 0.0300mℓ	4.40	1.97	12.0	1.00
5	3.60	0.200	0.01N NaOH 0.0300mℓ	4.40	1.97	12.0	1.00
6	3.60	0.200	0.01N NaOH 0.0500mℓ	4.40	1.95	12.0	1.00
7	3.60	0.200	0.01N NaOH 0.1500mℓ	4.40	1.85	12.0	1.00
8	3.60	0.200	0.01N NaOH 0.300mℓ	4.40	1.70	12.0	1.00
9	3.60	0.200	0.1N NaOH 0.250mℓ	4.40	1.75	12.0	1.00

表 2-6 pH依存実験条件

時間	6.0 (day)
pH	2.4~10.3
Sr濃度	16.2 (ppm)
フミン酸濃度	11.4 (mg/ℓ)
温度	28 (°C)
イオン強度	0.10 (mol/ℓ)

2-2-3 Sr濃度依存実験

Sr濃度の調整を行うために100ppm Sr溶液の他に 10^4 ppm Sr溶液 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.3043g を蒸留水に溶かして10mℓとした) を用意した。実験に用いた溶液の調製は表 2-7 に従って行った。セルに所定の溶液を入れ、6日間 30℃に保った振とう機で攪拌し、時間依存実験、pH依存実験と同様の操作で $C_1 \sim C_5$ 測定用の試料を得た。Sr濃度依存の実験条件を表 2-8に示す。

表 2-7 Sr濃度依存実験用溶液の調製

セル No.	目的の Sr濃度 (ppm)	加えた Sr溶液	Sr-85 溶液 (mℓ)	NaClO_4 溶液 (mℓ)	蒸留水 (mℓ)	フミン酸溶液 (mℓ)	花崗岩 (g)
1	3×10^3	10^4 ppm 6.6mℓ	0.50	0.63	4.27	10.0	1.00
2	10^3	10^4 ppm 2.2mℓ	0.50	3.14	6.16	10.0	1.00
3	3×10^2	10^4 ppm 0.66mℓ	0.50	4.02	6.82	10.0	1.00
4	10^2	10^4 ppm 0.22mℓ	0.50	4.27	7.01	10.0	1.00
5	30	100ppm 6.6mℓ	0.50	4.36	0.54	10.0	1.00
6	10	100ppm 2.2mℓ	0.50	4.39	4.91	10.0	1.00
7	3	100ppm 0.66mℓ	0.50	4.40	6.44	10.0	1.00
8	1	100ppm 0.22mℓ	0.50	4.40	0.88	10.0	1.00

表 2-8 Sr濃度依存実験条件

時間	6.0 (day)
pH	7.6 ± 0.3
Sr濃度	1 ~ 3 × 10 ³ (ppm)
フミン酸濃度	9.09 (mg/ℓ)
温度	30 (°C)
イオン強度	0.1 (mol/ℓ)

2-2-4 フミン酸濃度依存実験

21mg/ℓ フミン酸溶液を 5, 10, 50, 100, 500, 1000倍に希釈したものを用意し、時間依存実験と同じ割合で混合した。これをまとめて表 2-9に示す。混合した溶液の入ったセルを 30℃に保った振とう機で 6.0日間攪拌し、時間依存実験、pH依存実験、Sr濃度依存実験と同様の操作で C₁~C₅測定用の試料を得た。

表 2-9 フミン酸濃度依存実験用溶液の調製

セル No.	100ppm Sr溶液 (mℓ)	Sr-85 溶液 (mℓ)	NaClO ₄ 溶液 (mℓ)	蒸留水 (mℓ)	フミン酸 溶液	フミン酸濃度 (mg/ℓ)	花崗岩 (g)
1	1.80	0.500	4.40	3.30	21mg/ℓ 12.0mℓ	11.5	1.00
2	1.80	0.500	4.40	3.30	4.2mg/ℓ 12.0mℓ	2.29	1.00
3	1.80	0.500	4.40	3.30	2.1mg/ℓ 12.0mℓ	1.15	1.00
4	1.80	0.500	4.40	3.30	0.42mg/ℓ 12.0mℓ	0.229	1.00
5	1.80	0.500	4.40	3.30	0.21mg/ℓ 12.0mℓ	0.115	1.00
6	1.80	0.500	4.40	3.30	0.042mg/ℓ 12.0mℓ	0.0229	1.00
7	1.80	0.500	4.40	3.30	0.021mg/ℓ 1.20mℓ	0.0115	1.00

表 2-10 フミン酸濃度依存実験条件

時間	6.0 (day)
pH	7.45 ± 0.15
Sr濃度	8.18 (ppm)
フミン酸濃度	0.0115 ~ 11.5 (mg/ℓ)
温度	30 (°C)
イオン強度	0.1 (mol/ℓ)

2-3 Sr-85の定量

Sr-85の定量は NaI(Tl)シンチレーションカウンター(アロカ社製 オートウェルガンマーシステム 型番 ARC500)を用いて以下の条件で行った。

エネルギーピーク:	E = 514 keV
ウィンドウ:	W = 40
計測時間またはカウント数:	20分または 20000 counts

第 3 章 結果及び考察

3-1 時間依存性

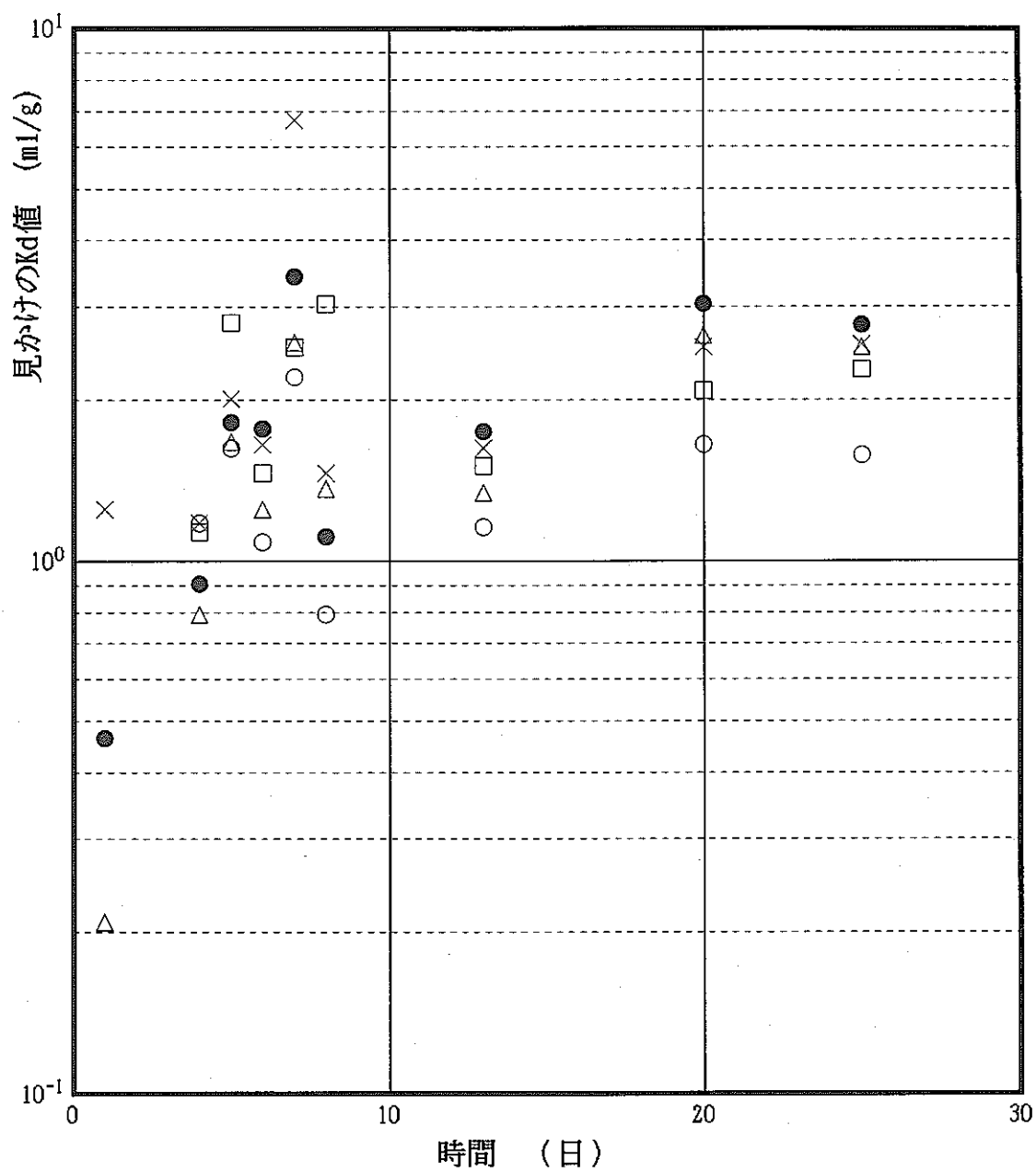
時間依存実験における測定結果とこれらをもとにして決定した分配係数 K_d の値を表 3-1に示す。この表をもとに縦軸に見かけの K_d 値を対数表示で、横軸に時間を取り図 3-1に示す。図中、○は溶液を濾過しないで求めた K_d 値、□、△、×、●はそれぞれ $5\mu\text{m}$ 、 $0.45\mu\text{m}$ 、 $0.22\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ のシリンジフィルターを用いて濾過した濾液の濃度を用いて決定した K_d 値である。ここで、“見かけの K_d 値”としたのは、この程度の濾過ではフミンコロイド、その他のコロイドに収着しているSrも液相中の濃度として扱うことになる可能性を否定できないからである。

図 3-1に示す結果をもとにして、分配係数に与える経時変化と濾過の効果の 2点について簡単に考察する。前者については、図 3-1を見ると見かけの K_d 値は接触開始から 7日位までは増加しているが、それ以後一時的に減少し、再び増加して平衡に近づくように見える。一方、シリンジフィルターの濾過の効果については、接触開始から 9日目までのデータではフィルターの孔径に関する系統的効果はみられない。しかし、10日目以降のデータを見ると、 K_d 値に明らかに濾過の効果が認められ、孔径の小さいシリンジフィルターで濾過したもののほど K_d 値は大きくなるのが分かる。これらのことから、フミン酸が安定した効果を及ぼすまでには20日前後の時間を要し、この間にSr・岩石、岩石・フミン酸、フミン酸・Srの3つの基礎的過程が同時に進行しながら平衡に近づくと考えられる。Sr・岩石の収着過程は、昨年度の研究から比較的速い過程であり、はじめは、時間とともに岩石に収着するSrが増加するために K_d 値も増加することが明らかになっている。この時、フミン酸はSrに全く影響を及ぼさないわけではなく、溶液中に完全に溶けた状態の錯体を形成しているか、または今回の実験で用いたシリンジフィルターでは捕らえることができないくらいの極めてサイズの小さいコロイドを形成しているものと考えられる。そして、フミン酸の効果が見られる10日目以降は、いったん静電的な力によって花崗岩表面に収着していたSrが岩石表面から引き離され、フミン酸に取り込まれることによって比較的サイズの大きいSr・フミンコロイドを生成し、フィルターの効果が現れたものと思われる。

表 3 - 1 花崗岩 - Sr - フミン酸系における時間依存実験結果

日数 (日)	最終 pH	C ₁ (cpm)	Kd ₁ (ml/g)	C ₂ (cpm)	Kd ₂ (ml/g)	C ₃ (cpm)	Kd ₃ (ml/g)	C ₄ (cpm)	Kd ₄ (ml/g)	C ₅ (cpm)	Kd ₅ (ml/g)
1	6.50	1040	0.465			1052	0.209	1005	1.248	1040	0.465
4	7.05	1008	1.179	1010	1.133	1025	0.794	1008	1.179	1020	0.906
5	7.10	989	1.624	942	2.803	987	1.672	973	2.012	981	1.817
6	7.10	1012	1.086	996	1.458	1005	1.248	988	1.648	983	1.768
7	7.20	965	2.211	953	2.516	951	2.568	813	6.738	919	3.423
8	6.95	1025	0.794	933	3.042	1000	1.364	996	1.458	1011	1.110
13	7.10	1009	1.156	994	1.505	1001	1.341	989	1.624	984	1.744
20	7.40	988	1.648	970	2.087	948	2.646	953	2.516	933	3.042
25	7.70	991	1.576	962	2.287	953	2.516	952	2.542	943	2.776

- * C₁は濾過してない液相 2.0ml中の Sr-85の濃度を表す。
- * C₂, C₃, C₄, C₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μmのシリツフィルターで濾過した濾液 2.0ml中の Sr-85の濃度。
- * Kd₁は濾過してない液相からみた Kd値を示す。
- * Kd₂, Kd₃, Kd₄, Kd₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μmで濾過した濾液からみた Kd値を示す。
- * C₀=1062 (cpm)
- * 空欄は、試料採取に失敗した事を示す。



○ 濾過せず □ 5 μmで濾過 △ 0.45 μmで濾過
 × 0.22 μmで濾過 ● 0.1 μmで濾過

図 3 - 1 分配係数 K d の時間依存性

昨年の研究（和光純薬製フミン酸使用，イオン強度未調整）においても、分配係数の時間依存に関し、接触開始から数日間は K_d が増加し、その後一時的に減少してから一定の値になるという傾向が見られた⁽⁵⁾。分配係数の時間依存性は重要であると考えられるので、さらに詳細に検討する必要があるが、本研究の以後の実験においては、とりあえず接触時間を6日とした。

3-2 pH依存性

pH依存実験の結果を表 3-2に、また表 3-2に基づいて K_d 値のpH依存性を図 3-2に示す。これより、フミン酸の有無にかかわらず、pHが高くなるにつれて K_d 値が大きくなることが分かる。

まず、フミン酸を含まない系においては、低 pH域では見かけの K_d 値が小さいことからSrはほとんど花崗岩に吸着されることなく、液相中にフリーな状態で存在するものと考えられる。pHが高くなるにつれて、花崗岩表面にはマイナスの電荷が増えイオン交換により効果的にSrを吸着するようになる。よって K_d 値は pHの増加とともに増加する。

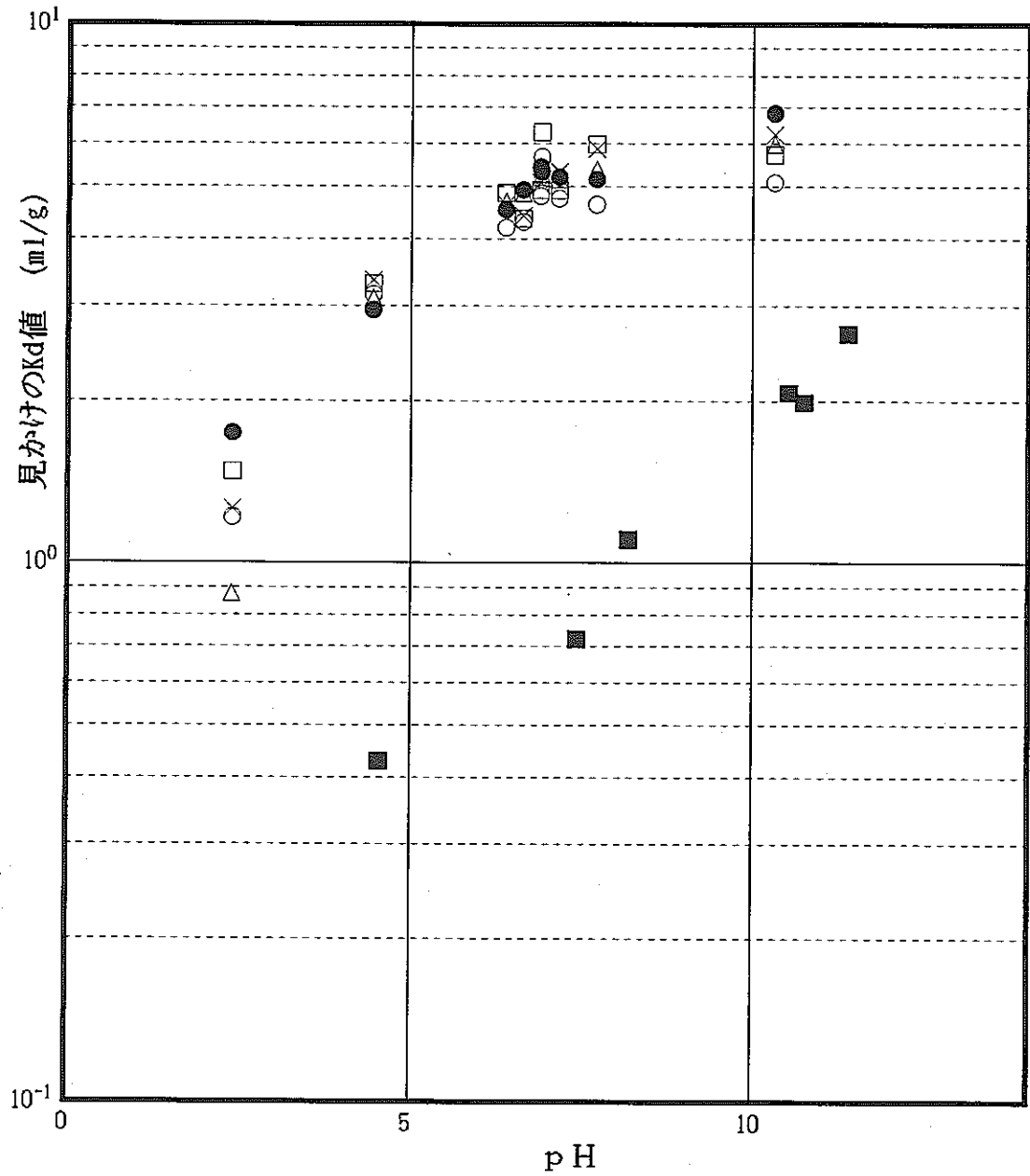
次に、フミン酸を含む系ではそれを含まない場合と同様に、pHの増加とともに見かけの K_d 値が増加する傾向が見られ、フミン酸を含まない系に比べて全体的に見かけの K_d は相当大きくなっている。これは図 3-3⁽²⁾に示すように、固相に吸着された金属イオンが架橋となり、フミン酸を固相に吸着して安定化することが、知られているが、このような機構により、フミン酸が存在するなかで、Srがより多く吸着されたものと考えられる。

なお、pH依存実験においてはフィルターによる濾過の影響は認められなかった。

表3-2 花崗岩-Sr-フミン酸系におけるpH依存実験結果

セルNo.	初期pH	最終pH	C ₁ (cpm)	Kd ₁ (ml/g)	C ₂ (cpm)	Kd ₂ (ml/g)	C ₃ (cpm)	Kd ₃ (ml/g)	C ₄ (cpm)	Kd ₄ (ml/g)	C ₅ (cpm)	Kd ₅ (cpm)
1	6.25	6.65	485	4.303	484	4.357	475	4.861	483	4.412	474	4.918
2	5.42	6.40	487	4.194	475	4.861	478	4.691	479	4.635	481	4.523
3	1.92	2.40	549	1.213	543	1.472	557	0.877	548	1.256	537	1.736
4	3.05	4.45	507	3.153	504	3.304	508	3.103	503	3.354	511	2.954
5	6.84	6.90	476	4.804	474	4.918	469	5.207	471	5.090	465	5.443
6	7.14	7.18	477	4.747	474	4.918	470	5.149	467	5.324	469	5.207
7	8.42	6.92	461	5.682	451	6.301	468	5.265	466	5.383	467	5.324
8	9.24	7.73	479	4.635	456	5.988	466	5.383	458	5.865	470	5.149
9	10.62	10.32	471	5.090	460	5.743	456	5.988	452	6.238	443	6.815

- * C₁は濾過してない液相2.0ml中のSr-85の濃度を表す。
- * C₂, C₃, C₄, C₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μ mで濾過した濾液2.0ml中のSr-85の濃度を示す。
- * Kd₁は濾過してない液相からみたKd値を示す。
- * Kd₂, Kd₃, Kd₄, Kd₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μ mのシリジフィルターで濾過した濾液からみたKd値。
- * C₀=579 (cpm)



○ 濾過せず □ 5μmで濾過 △ 0.45μmで濾過
 × 0.22μmで濾過 ● 0.1μmで濾過 ■ フミンなし

図 3 - 2 分配係数 K d の pH 依存性

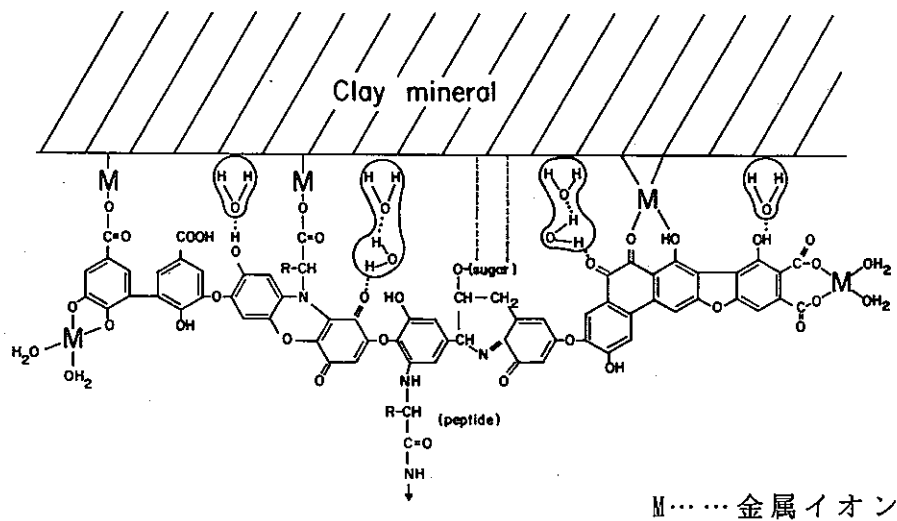


図 3-3 フミン酸を媒体としての鉱物への金属イオンの吸着⁽²⁾

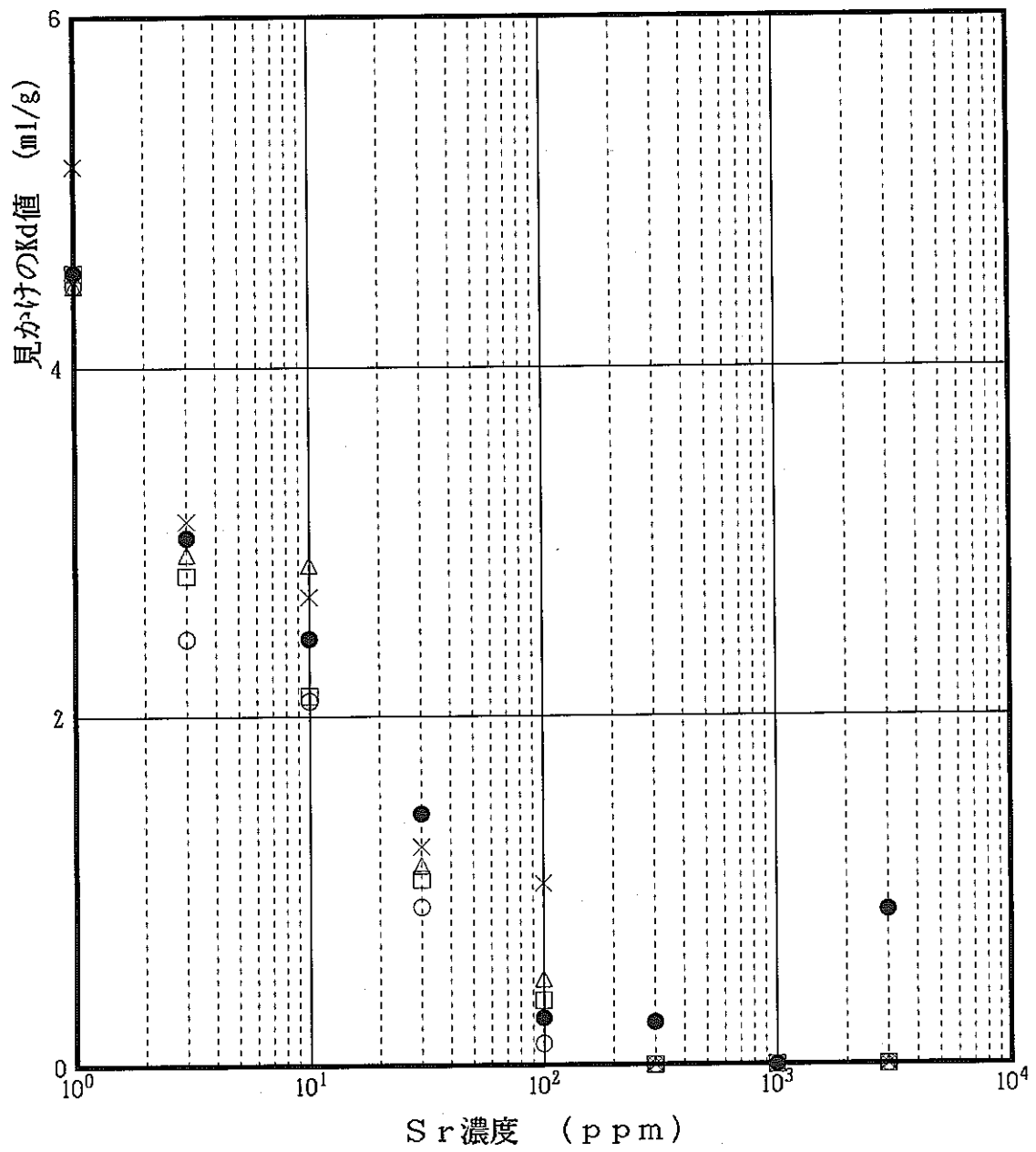
3-3 Sr濃度依存性

Sr濃度依存実験の結果を表 3-3に、表 3-3に基づいて縦軸に見かけの Kd値を、横軸にSr濃度の対数を取り、図 3-4に示す。Sr濃度の増加にともなって見かけの Kd値は減少し、Sr濃度が100ppmを越えるとKd値はほぼ 0(ml/g)となる。これはSrの濃度が高くなるにしたがってSr²⁺がフミン酸に取り込まれ、液相に存在するSrの量が増加し、これによってKd値が減少してゆくためである。液相中に存在するSrのいくらかはフミン酸と結合し、凝集体を生成するものと考えられる。このことについて、Carlsenらはランタノイド元素(Eu)を用いて、土壌(花崗岩などの吸着材)を含まない系でEuの濃度を増加させフミン酸の凝集体生成に関する研究を行っている。これによると担体濃度が約2ppm以上で凝集体の生成が認められたとしている。仮に本実験の系でも同様の挙動を示すとするならば、本研究におけるSr濃度の範囲では、ほぼ全域にわたって凝集体の生成が認められるはずである。しかし、そのような傾向は特に認められなかった。Sr濃度が 3×10^3 (ppm)における見かけのKd値がやや増加する理由は現在のところ明らかにできていない。

表 3 - 3 花崗岩 - Sr - フミン酸系における Sr 濃度依存実験結果

セルNo.	最終 pH	C ₁ (cpm)	Kd ₁ (ml/g)	C ₂ (cpm)	Kd ₂ (ml/g)	C ₃ (cpm)	Kd ₃ (ml/g)	C ₄ (cpm)	Kd ₄ (ml/g)	C ₅ (cpm)	Kd ₅ (ml/g)
1	7.95	953	0	936	0	937	0	920	0	877	0.878
2	7.30	940	0	948		926	0	925	0	921	0
3	7.34	929	0	922	0	914	0	922	0	902	0.244
4	7.62	907	0.121	897	0.368	892	0.493	871	1.036	901	0.269
5	7.62	876	0.904	870	1.062	867	1.142	863	1.249	856	1.439
6	7.61	833	2.086	832	2.115	807	2.863	813	2.679	821	2.439
7	7.41	821	2.439	809	2.801	805	2.924	799	3.111	802	3.018
8	7.27	758	4.470	756	4.540	758	4.470	739	5.150	756	4.540

- * C₁は濾過してない液相2.0ml中のSr-85の濃度を表す。
- * C₂, C₃, C₄, C₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μmで濾過した濾液2.0ml中のSr-85の濃度。
- * Kd₁は濾過してない液相からみたKd値を示す。
- * Kd₂, Kd₃, Kd₄, Kd₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μmで濾過した濾液からみたKd値を示す。
- * C₀=912 (cpm)
- * Kd=0となっているのは、Kd値の決定が不可能であったもの。



○ 濾過せず □ 5μmで濾過 △ 0.45μmで濾過
 × 0.22μmで濾過 ● 0.1μmで濾過

図 3 - 4 分配係数 K d の S r 濃度依存性

3-4 フミン酸濃度依存性

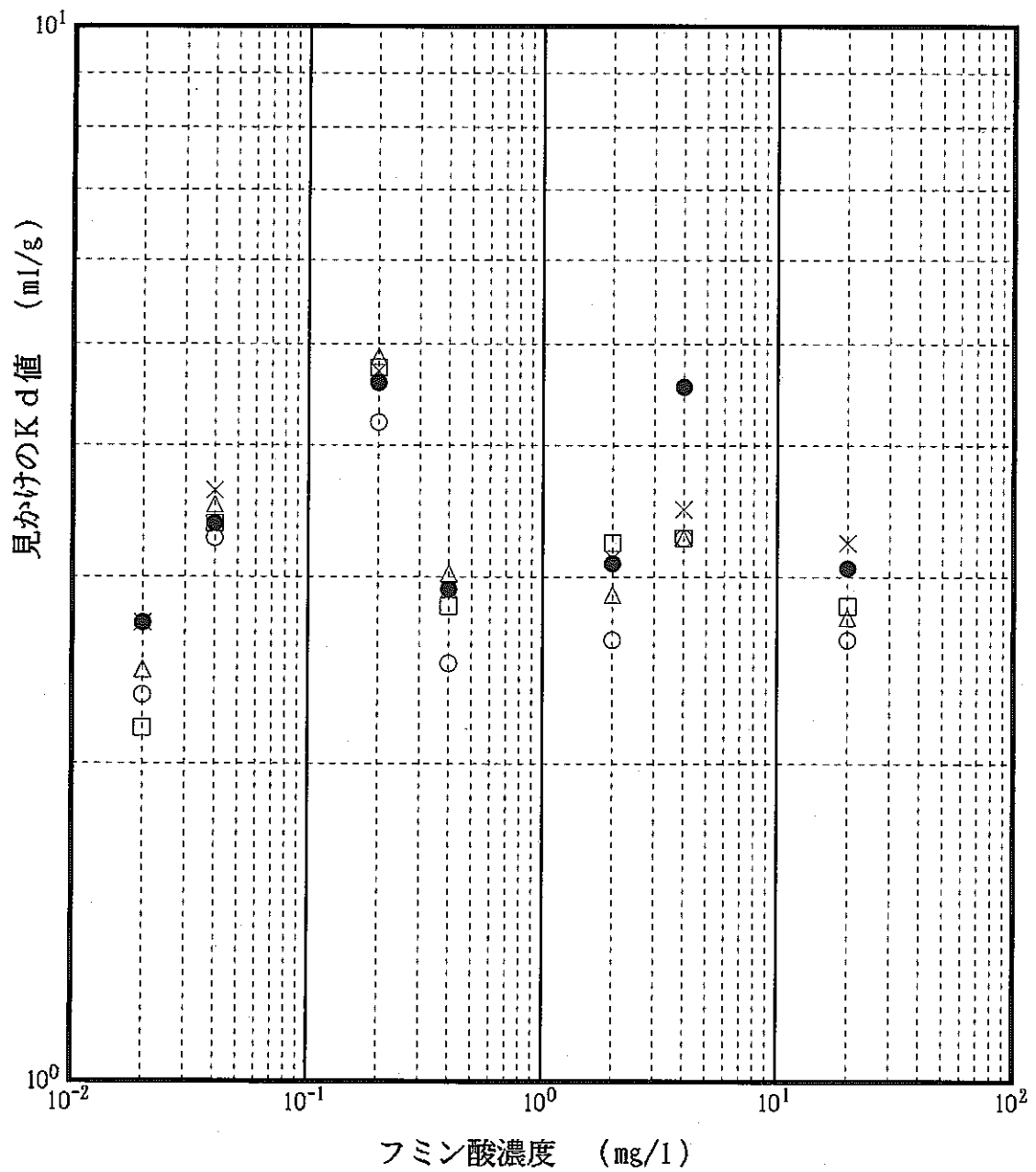
フミン酸濃度依存の結果を表 3-4に示す。また、表 3-4に基づいて縦軸に見かけのKd値を、横軸にフミン酸濃度の対数をプロットしたものを図 3-5に示す。昨年度の研究では、フミン酸濃度にして1.0mg/l以下では見かけのKdは一定でそれ以上の濃度において、0.20 μ mのフィルターで濾過可能なフミンコロイドが見られた。本年度の実験でも、フミン酸濃度全域にわたって見かけのKd値は一定であるので、昨年度のとほぼ同じ結果が得られたといえよう。

フミン酸濃度が充分低いところでは、Srは花崗岩によく吸着されると言える。しかし、フミン酸濃度が高い場合には、核種はフミン酸に優先的に吸着される⁽⁶⁾と言われている。図 3-5では濾過の効果ははっきりとは見られず、なぜ全体として見かけのKdが一定となったのか不明である。今後さらに検討を要するものと考えられる。

表 3-4 花崗岩 - Sr-フミン酸系における Sr の収着係数のフミン酸濃度依存実験結果

セルNo.	最終 pH	C ₁ (cpm)	Kd ₁ (ml/g)	C ₂ (cpm)	Kd ₂ (ml/g)	C ₃ (cpm)	Kd ₃ (ml/g)	C ₄ (cpm)	Kd ₄ (ml/g)	C ₅ (cpm)	Kd ₅ (ml/g)
1	7.40	740	2.616	734	2.817	736	2.750	722	3.230	727	3.056
2	7.52	721	3.265	721	3.265	721	3.265	715	3.477	686	4.554
3	7.58	740	2.616	722	3.230	732	2.885	725	3.126	726	3.091
4	7.30	744	2.484	734	2.817	728	3.022	731	2.919	731	2.919
5	7.35	695	4.210	681	4.749	678	4.867	682	4.710	685	4.593
6	7.30	721	3.265	718	3.370	714	3.513	711	3.620	718	3.370
7	7.30	749	2.320	754	2.159	745	2.451	737	2.716	737	2.716
2	7.40	988	1.648	970	2.087	948	2.646	953	2.516	933	3.042
2	7.70	991	1.576	962	2.287	953	2.516	952	2.542	943	2.776

- * C₁は濾過してない液相2.0ml中のSr-85の濃度を表す。
- * C₂, C₃, C₄, C₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μ mで濾過した濾液2.0ml中のSr-85の濃度。
- * Kd₁は濾過してない液相からみたKd値を示す。
- * Kd₂, Kd₃, Kd₄, Kd₅はそれぞれ、5, 0.45, 0.22, 0.10 μ mで濾過した濾液からみたKd値を示す。
- * C₀= 828 (cpm)



○ 濾過せず □ 5 μ mで濾過 △ 0.45 μ mで濾過
 × 0.22 μ mで濾過 ● 0.1 μ mで濾過

図 3 - 5 分配係数 K_d のフミン酸濃度依存性

第4章 核種移行に与えるフミン酸の影響に関する従来の研究

昨年度と本年度において核種移行に与えるフミン酸の影響に関し、バッチ法により分配係数測定の実験を行ってきた。この結果、実験手法やフミン酸の特性について、多少の経験と知見を得た。前章までの記述と一部重複することは避けられないが、あらためて、従来のこの分野における研究の経緯を整理し、今後の研究の方向を考える基礎としたい。

4-1 核種移行と天然の有機物質

放射性核種が地下水系に放出されると、放射性壊変とともに、収着と脱着、沈殿と溶解、ろ過、酸化還元、加水解離、錯形成、コロイドの生成などの物理化学的過程が進行する。

地下水中に存在する配位子と錯体を形成すると、錯形成の前後で金属イオンの電荷が変化することから、核種の移行速度は大きく影響を受ける可能性がある。1970年代後半になって、錯形成に関する有機配位子の重要性についても注目されるようになり、錯形成定数の測定に関する研究が進められている。4-1節では、まず、Carlsenの文献⁽⁷⁾を参考にし、核種移行に影響を与える天然の有機物質についての研究結果を整理する。

有機配位子となり得る地下水中の有機物質として、フミン酸とフルボ酸が知られている。また、農作物の栽培に用いられる有機物質や、環境汚染物質としての有機物質もある。これらの有機配位子の中で、天然に存在する有機物質は遍在し、一方、人工的につくられた有機物質は局所的に存在することが特徴的である。

天然に存在する有機化合物としては、メタン、低分子量の脂肪酸、複雑な高分子化合物としてフミン酸やフルボ酸がある。深地層中では、溶解した有機炭素は0.1~数100mg/lであるが、有機物を多く含む地下水の流れ込みの影響を受ける場合もあり、場所によって大きく異なる。砂岩、石灰岩、結晶質岩の深さ10~400mの範囲で多くの地下水を採取し、これらの中の有機物を分析した例がある。その平均値は1.2mg/lであった。しかし、なお、地下水中の有機物含有量についてはデータが十分であるとは言えない。

土壌や堆積物中の有機物のうち最も多く存在するのが、フミン物質、即ち、フミン酸、フルボ酸と土壌フミンである。これらの地上に広く存在している高分子化学種はコロイド状腐植（土）と言われる。その一部は可溶性である。可溶性となるのは、アミノ基、水酸基、カルボキシル基を有するためである。フミン物質は比較的金属イオンと安定な錯体をつくることが知られている。フミン酸、フルボ酸と土壌フミンは必ずしも明確に定義できるものではない。フミン物質は黒色の部分的には芳香族の親水性の高分子電解質で、数100 から数10万の分子量を有する。フミン酸はフルボ酸に比べ、酸素含有率が低く、炭素含有量が高い。官能基分析の結果、フミン酸はフルボ酸に比べ-COOHと、アルコール性OH基の割合が低いことになる。フミン化過程（Humification）の第一段階でフミン酸が生成する。第二段階で化学的な酸化や酵素による酸化を受けフルボ酸が生成する。

地下水に含まれるフミン酸と、土壌中のフミン酸は性質が多少異なる。地下水中のフミン酸は雨水による土壌からの溶解、ろ過の過程を経て生成するためと言われている。

低分子量の有機化合物の中では、核種との錯形成という面から考えると、カルボン酸、アミノ酸、フェノール化合物、アルコール、ケトン、アルデヒドが注目される。土壌中には特に高濃度にカルボン酸、芳香族有機酸など有機物質が存在することが知られている。深地層中であっても、濃度は低いが、脂肪酸やフェノール類も検出されている。

錯形成を考える場合、アミノ酸がまず注目されるが、大半はたんぱく質や土壌の成分に収着されており、アミノ酸は低濃度でしか存在しない。また、地下水中の放射性核種の配位子として、脂肪族カルボン酸が重要である可能性が高い。その他の低分子量の有機酸は、地下水中の濃度が低く、塩素イオンや、硫酸イオンなどの無機酸による錯形成効果に比べて、無視できるものと考えられる。

4-2 核種移行に与えるフミン酸とフルボ酸の挙動

このように、地下水、地表水中の有機炭素の主要な部分を占めるフミン酸とフルボ酸は、親水性で高分子電解質溶液としての性質を有する負の電荷を持ったコロイドとして振る舞う。さらに陽イオンに対し、強い錯形成能力を有するため、

地下水中でのイオンの挙動、特に核種移動挙動に与えるフミン酸とフルボ酸の役割は重要となる。

放射性核種が存在するときのフミン酸の挙動として、錯形成挙動とともに凝集挙動(flocculation phenomena)も重要となる⁽⁸⁾。pHやイオン強度の条件によっては、化学的特性が親水性から凝集化により疎水性に変化する。この化学的条件は臨界凝集条件(critical flocculation condition、CFC)と呼ばれる。凝集化は3価のAl、Fe、Ceイオンによって最も生じやすく、ついで、2価のCa、Mgイオンであって、1価のアルカリ金属イオンは凝集化に最も影響が小さい。この点については後述する。

地表のフミン酸濃度が1~100mg/lと高い領域では、酸化物表面とフミン物質および放射性核種からなる系の核種の化学的挙動に影響を与える。そこでMoulinら⁽⁹⁾は、酸化物、フミン酸、Am(III)からなる系においてAm(III)の収着に与えるpH、イオン強度、フミン酸濃度依存について研究を行っている。Moulinらの実験条件を表4-1に示す。0.1~0.01の範囲ではイオン強度はAm(III)の収着にほとんど影響がないとしている。フミン酸が存在する場合、pH5以下ではAm(III)は収着され易く、pH5以上では収着係数は低下した。Sr-85を用いた本実験の結果はこれとは逆にpHが3-11の範囲で増加するとともに収着係数は増加している。

Carlsenら⁽⁸⁾はフミン酸の凝集挙動について実験を行っている。実験条件を表4-2に示す。フミン酸濃度40mg/l、pH7、イオン強度0.1のとき 4×10^{-5} Mの硝酸ユーロピウム濃度で凝集化がみられた。また、pH7、イオン強度0.001のときには 3×10^{-4} Mで凝集化が認められた。イオン強度が0.1よりも高くなると、 4×10^{-5} Mより低濃度のユーロピウム濃度でも凝集化が生じることになる。アクチニド元素について、ほぼ同様な結果が得られるとすると、処分条件では凝集化は問題になりにくいかも知れない。しかし、Euを除いては実験データがなく今後の課題である。また、イオン強度が高い(水の活量が低い)地下水中では、さらに低い濃度でも凝集化が起こる可能性がある。

Paxeus等はスウェーデンのFjallvedenサイト坑道の地下水からフミン酸、フルボ酸を分離し、元素分析を行うとともに、官能基の種類、分光学的性質、分子量の分布、酸塩基的性質について検討した⁽¹¹⁾。Paxeus等による地下水からのフミン酸とフルボ酸の分離操作、フミン物質の70%を占めるフルボ酸の特性、実験に

用いた装置についてまとめて表4-3に示す。

フミン酸やフルボ酸は地表の環境中に存在する有機物質の変質を経て多価イオンと様々な錯体を形成する。土壌、地表水、フミン物質と、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、水銀、バナジウムなどの多価イオンの系で錯体の形成が注目されている。アルミニウム、Fe(Ⅱ)、Fe(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)、Am(Ⅲ)、Th(Ⅳ)のフミン物質との錯体の安定性について報告がある。

フミン物質は、また、Fe(Ⅲ)をFe(Ⅱ)に還元して溶解させ、コロイド状態にある鉄を解重合させる。フミン酸はまた粘土鉱物、その他の鉱物に吸着する。フミン物質の存在下で鉱物の溶解が促進されるとする報告がある。

4-3 金属イオンのフミン酸錯体

4-3-1 フミン酸の採取と精製

E. L. Berthaらの文献⁽¹⁰⁾に見られる手順を以下に示す。

フミン酸の調製について、

- (1) 湖底から採取し、空気中で乾燥後粉碎した泥の試料200gを4.0 lの0.5M-NaOH溶液に加え、時折攪拌しながら22時間接触させた。
- (2) 固体の泥を除去するため、ガラスウール濾紙で濾過し、8,000rpmで15分間遠心分離した。
- (3) コロイド状の粘土粒子を除去するため、36,000rpmで30分間超遠心分離した。
- (4) 酸を加えてpH2.0とし、フミン酸を沈殿させた。
- (5) フミン酸の沈殿物を遠心分離し、0.1N NaOHに溶解し、再び酸を加えてpH2として沈殿させた。この手続きを3回繰り返した。
- (6) 少量残っている可能性のある鉄やアルミニウムを取り除くため、フミン酸を2M-HClで30分間攪拌し、遠心分離した後Cl⁻イオンが検出されなくなるまで洗浄した。この濡れたフミン酸を凍結乾燥し、実験に用いる試料とした。この試料に含まれる灰分は1%以下であった。

フルボ酸の調製について、

- (1) フミン酸の調製手順 (4)の上澄み液がフルボ酸を含んでいる。この上澄み液を H型Dowex50WX8イオン交換樹脂のカラムを透過させ、金属イオンを取り除いた。
- (2) 酸性の溶離液を蒸留水を用いて、1回あたり 3時間ずつ 4回の透析により精製し、フルボ酸溶液を得た。
- (3) この溶液を凍結乾燥し、灰分1%以下のフルボ酸を得た。

4-3-2 フミンコロイドの特性評価

Buckau⁽¹¹⁾らはフミン物質が存在する地下水中のアメリカシウムコロイドについて検討した。フミン酸を比較的多く含む地下水と、あまり含まない地下水を採取し、地下水中のアメリカシウム (Am-241) コロイドの特性評価に関する研究を行っている。6×10⁵Gまでの超遠心分離とともに1nmまでの限外ろ過によってサイズ分布 (size fractionation) を決定した。地下水中のフミンコロイドのサイズ分布は、有機炭素濃度 (DOC)、元素分析は放射化分析、ICP-AESにより行い、化学形についてはLIPSにより検討した。

地下水にアメリカシウムが溶解した場合のコロイドとして、水酸化物が凝集した真性コロイド、地下水中に広く存在する地下水コロイドにAmが吸着した擬コロイドの2種類がある。3価、4価のイオンでは、コロイド生成の傾向は高く、6価がこれにつづき、5価が最も弱いと言われている。溶解度が低い環境では、コロイドに吸着したアクチニドの割合が高い可能性があり、コロイドの挙動の解明が重要となる。Am (III) は中性域で真性コロイドの状態にあるとともに、擬コロイドにもなり得る。Buckau⁽¹¹⁾らは DOC (可溶性有機炭素)、カルシウム、鉄、その他の重金属イオンの分析結果を示している。DOCはフミン酸、フルボ酸、フミンコロイドからなるフミン物質が支配的であるとしている。DOC濃度の高い地下水では、重金属イオン濃度も高くなり、両者に密接な関係があることが分かった。これは、有機物も重金属イオンもコロイド状態で存在していることを示している。

地下水コロイドに吸着している重金属イオンを限外ろ過した。約1 nmの孔径の限外ろ過膜を用いると、事実上コロイドのすべてを区別できる。コバルト、鉄、トリウム、スカンジウムはほとんど完全にコロイドに吸着して地下水中に存在していると考えられる。一方、他の元素は部分的にコロイドとして地下水中に存在

していることが分かった。フミン物質の少ない地下水では、カルシウムは通常、ろ別できない。しかし、ゴアレーベンの地下水ではフミン酸との錯形成やフミンコロイドに収着しているためと考えられるが、39%が1nmフィルターでろ別できた。この地下水に 10^{-3} mol/lのEDTAを加え、3か月保持した。その結果、地下水コロイドに収着していた金属イオンは大部分溶解した。

超遠心分離法と限外ろ過法により、コロイドのサイズ分布について検討した。アメリカシウムの濃度を変化させたが、サイズ分布に変化はなく、いずれも擬コロイドとなったためと考えられる。コロイドの濃度の高い地下水と低い地下水を用いてPASにより化学形を検討した。限外ろ過により適宜コロイド濃度を変化させ、PASのデータを得たが、コロイド濃度が高い地下水ほど、シグナルも高くなり、PASでコロイド濃度を測定できた。また、異なる地下水では異なるシグナルが得られ、地下水コロイドの特性を反映していることが分かった。

中性付近の溶液にアメリカシウムの酸化物または水酸化物が溶解した場合、単量体、多量体およびコロイド状の化学形が生じる。Am-241濃度 3.9×10^{-6} mol/lで真性コロイドのスペクトルをPASにより測定し、真性コロイドに対応したピークのないベースラインの高いスペクトルを得た。これをpH1.8の酸性溶液にすると、503nmにおいて特徴のある吸収帯が観測された。このような真性コロイドは1nmの限外ろ過で十分分離できた。

pH8のコロイド濃度の低い地下水にAm(III)を加え、PASにより炭酸アメリカシウムイオンの安定な $P_{CO_2} = 10^{-2}$ atmから大気中の $10^{-3.5}$ atmに低下させたところ、次第にAm(III)コロイドの生成が確認された。一方、コロイド濃度の高い地下水の場合、フミンコロイドが支配的となり、炭酸イオンの生成はこの陰に隠れて見られなかった。以上、Buckauらの論文では、フミン物質を主とする地下水コロイドがみかけのアクチニドの溶解度を増加させ、地層構成鉱物への収着を相対的に減少させることを示している。このため、地下水中のアクチニドの化学に関しては、擬コロイドの化学的挙動の解明、さらに、地下水中の核種移行がコロイド移行となるか否かを明らかにすることが重要であるとしている。

4-3-3 分光光度法によるフミン酸錯体の錯形成定数の決定

Kim⁽¹²⁾らによる錯形成定数の決定について整理する。炭酸イオンやフミン酸

が存在しない場合、Np(V)は溶液中でpH1～9の範囲でモル吸光係数は一定となり、 NpO_2^+ の化学形で存在する。なお、アクチニド元素のⅢ、Ⅳ、Ⅵ価の錯体に比べ、低い有効電荷を有するNp(V)錯体の安定性は低い。大気中で実験を行うと、 CO_2 と炭酸イオン錯体を形成し系が複雑になるので、アルゴン・グローブボックス中で実験を行なっている。フミン酸は精製後、プロント化し、凍結乾燥したものを用いている。また、プロトン交換容量を測定し、 5.38 ± 0.20 meq/gの値を得ている。Np-237のみからなる NpO_2^+ の濃度は 2×10^{-4} Mを基本濃度とし、 1.0×10^{-5} から 2×10^{-4} Mの範囲で交換容量の測定を行っている。その場合、フミン酸の濃度は 1.0×10^{-3} eq/lを基本に $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.38 \times 10^{-3}$ eq/lの範囲としている。

NpO_2^+ と、錯形成したNp(V)フミン酸錯体の濃度は分光光度法(spectrophotometry)で定量しているが、このときのイオン強度は0.1、pHは6～9の範囲、最大吸収波長は NpO_2^+ と錯体のそれぞれに対して981.3と994.3nmであった。なお等吸収点は987nmであった。 NpO_2^+ とフミン酸の両者によるバックグラウンド吸収を差し引くことにより、Np(V)フミン酸錯体の濃度を定量した。Npの全濃度すなわちNpの初期濃度、 $[\text{Np}]_t$ は、娘核種のPa-133のβ線の寄与を分離して、液体シンチレーションカウンターを用いて定量した。

フミン酸や炭酸イオンの存在しない場合にはpH1～9で NpO_2^+ が唯一の化学形であることが熱力学的に明らかになっていること、フミン酸を加えることによって分光光度法による等吸収点の存在が認められ NpO_2^+ とNp(V)フミン酸錯体の生成が認められることから、錯形成反応を次式で与えることが妥当である。



(4-1)式より平衡定数βは

$$\beta = \frac{[\text{NpO}_2(\text{HA})_n]}{[\text{NpO}_2^+] \cdot [\text{HA}]_f^n} \quad (4-2)$$

となる。ここに、[]は化学種の濃度、fは錯形成に関与していないフミン酸の官能基を示す。ここで、フミン酸の濃度はeq/lで示す。(4-2)式より、次式が得られる。

$$\log \{ [\text{NpO}_2(\text{HA})_n] / [\text{NpO}_2^+] \} = \log \beta + n \log [\text{HA}]_f \quad (4-3)$$

ここに $[HA]_f$ は、フミン酸の初期濃度を $[HA]_i$ とすると、 $[HA]_f - [NpO_2(HA)_n]$ となる。所定のpHで縦軸に $\log\{[NpO_2(HA)_n]/[NpO_2^{+}]\}$ 、横軸に $\log[HA]_f$ をとり、(4-3)式で最適化させることにより、そのpHでの n の値を知ることができる。また切片より錯形成定数 β を得る。

Kimら⁽¹²⁾はGorleben地下水（ドイツの高レベル地層処分層である岩塩ドームの上部地層の地下水）のフミン酸を用い、

$$\log \beta = (0.27 \pm 0.03)\text{pH} + (0.59 \pm 0.03)$$

と決定している。

4-3-4 Schubert法による錯生成定数の決定

E. L. Bertha と G. R. Choppinは⁽¹⁰⁾ Schubert法によりフミン酸を含む水溶液中で、Am(III)フミン酸錯体の錯形成定数を決定している。

分配係数 (distribution coefficient) K_d を、

$$K_d = \frac{1.0\text{gのイオン交換樹脂に収着したAm(III)の放射能}}{\text{溶液}1\text{cm}^3\text{あたりのAm(III)の放射能}} \quad (4-4)$$

と定義する。

所定のAm(III)濃度の溶液中のフミン酸濃度を増加させ、各フミン酸濃度における分配係数を測定する。ここに、フミン酸の濃度はmeq/ml (milliequivalents per ml of solution)の単位で示す。すなわち、フミン酸の数に相当する濃度ではなく、フミン酸に含まれる官能基が全体として1ml中にどれだけあるかに相当する濃度で示す。

金属イオン M とフミン酸官能基 X の錯形成反応



が平衡にある場合を考える。みかけの平衡定数を β_m とすると、

$$\beta_m = [MX_m]/[M]_{aq} \cdot [X]^m \quad (4-6)$$

と記述できる。このとき、分配係数 K_d は定義に従い、

$$K_d = \frac{[M]_{resin}}{[M]_{aq} + [MX_m]} \quad (4-7)$$

の関係で記述できる。ここに、樹脂に収着した金属イオン濃度 $[M]_{resin}$ 、錯形成していない金属イオン濃度 $[M]_{aq}$ 、および、 m 個の官能基と錯形成した金属イオン

濃度 $[MX_m]$ と K_a を関係づけることができた。

実験的には A_m からの γ 線をシンチレーションカウンターで測定することにより、(4-7)式の分母と分子の比を求め K_a を決定できる。

次に、実験結果を解析するために、まず、フミン酸の存在しない場合の金属イオンのイオン交換樹脂と溶液間での分配係数を

$$K_{d0} = \frac{[M]_{resin}}{[M]_{aq}}$$

と定義する。平衡定数である K_{d0} の値は $[M]_{aq}$ が小さいときには、濃度に依存せず、一定の値を有する。

$$K_d = \frac{[M]_{resin}}{[M]_{aq} + \beta_m [M]_{aq} [X]^m} \quad (4-8)$$

$$= \frac{K_{d0}}{1 + \beta_m [X]^m} \quad (4-9)$$

と表されるので、

$$\log(K_{d0}/K_d - 1) = \log \beta_m + m \log [X] \quad (4-10)$$

が得られる。 $\log(K_{d0}/K_d - 1)$ を縦軸に、 $\log [X]$ を横軸に図示すると、この傾きから m 、切片から β_m を得る。金属イオン濃度が高くなると(4-10)式は成り立たなくなる⁽¹⁴⁾。しかし、放射性トレーサーを用いる程度の濃度では問題はない。文献⁽¹⁰⁾では、(4-5)式以外の平衡式が成立する場合についても考察している。

以上、フミン酸の精製、フミンコロイドの特性、錯形成定数に関する2つの測定方法について整理した。従来の研究は必ずしも、陸地処分と地層処分のモデル化に結びつくところまでは達していない。むしろ、錯形成、凝集挙動、フミンコロイドのサイズ分布など基礎的研究が多い。しかし、今後、これらの基礎研究と処分場の特性評価データに基づき、核種移行に与えるフミン酸の効果についてモデル化に関する研究開発を進めて行かなければならないものと考えられる。

表4-1 Moulinらの実験に用いた試料と溶液等の特性⁽³⁾

鉍物、 セラミックス	フミン酸	核種
非晶質石英 SiO ₂ (Merck) 0.063-0.125mm サイズ ミリポア水 で繰り返し洗浄 40°Cで乾燥 比表面積 0.075m ² /g イオン交換容量 0.002meq/l	EGA 母液 200mg/l 0.1または 0.001MNaClO ₄	²⁴¹ Am 2.214μCi/ml in conc. HNO ₃ 溶液

表4-2 Carlsenらによるフミン酸の凝集挙動の研究⁽²⁾

フミン酸溶液 の調製	フミン酸とEuの接 触とCFCの決定	使用装置
<p>溶解</p> <p>フミン酸濃度 : 8-80mg/l</p> <p>イオン強度: NaClを用い 0.1-0.001 に調整</p> <p>pHの範囲: 2-7</p> <p>pH: HClとNaOH 溶液で調整</p>	<p>フミン酸溶液使用 量: 5.0ml</p> <p>硝酸Eu溶液 (Eu-154含有) 100μl</p> <p>攪拌時間: 18h</p> <p>遠心分離により沈 澱と上澄みを分離</p> <p>上澄み 3.0ml中の Eu-154をガンマ線 測定により定量</p> <p>添加するEuの量を 増加させ、溶液中 のEuの割合を測定</p> <p>フミン酸濃度40mg/l pH7, イオン強度 0.1Mで、4×10^{-5}M Eu³⁺のとき凝集化</p>	

表4-3 Paxeus 等によるフミン酸の特性評価⁽¹⁾

フミン酸とフルボ酸の分離	フルボ酸の特性	測定装置
<p>濃縮</p> <p>DEAE陰イオン交換樹脂, DE52</p> <p>0.3MNaOHで溶出し濃HClでpH1.5</p> <p>フミン物質の沈澱物を遠心分離しフミン酸を得た</p> <p>上澄み液はXAD7に吸着させ0.1MNaOHで溶出させフルボ酸を得た</p> <p>H型の強陽イオン交換樹脂カラムを通しカチオンを除去</p> <p>最後に凍結乾燥</p>	<p>フミン物質の70%以上がフルボ酸</p> <p>炭素、水素、酸素の比はフミン酸とフルボ酸でほぼ同じ</p> <p>地下水の方が地表水より窒素の含有量が高い</p> <p>分子量：数千、</p> <p>ゲル透過クロマトグラフィーで測定、</p> <p>紫外可視分光法により 260-280nmにスペクトルのショルダーを観測、赤外分光法により-OH、$\equiv\text{CH}$、$=\text{C}=\text{O}$、ベンゼン環の伸縮振動を観測</p>	<p>紫外可視分光器</p> <p>赤外分光器</p> <p>核磁気共鳴吸収装置</p> <p>ゲル透過クロマトグラフ</p> <p>電位差滴定装置</p>

表4-4 Buckauらによるフミン酸を含む地下水中でのアメリカシウムコロイドの挙動研究に用いた方法⁽¹¹⁾

コロイドの分析：有機炭素の分析、放射化分析、ICP

サイズ分布：1nm以上の孔径の限外濾過法

6x10⁵Gの超遠心分離

地下水分析：ICP、放射化分析、イオンクロマトグラフィー

アメリカシウムの定量：液体シンチレーションカウンター

アメリカシウムの化学形：レーザー誘起光音響分析 (10⁻⁸M・Am)

ま と め

本年度は、岩石に対する核種の移行収着に関するフミン酸の影響を明らかにするために、Aldrich製のフミン酸を用いて実験を行なうとともに、既往の研究について研究結果のとりまとめを行った。

時間依存実験ではみかけのKdが平衡に達するまでに、はじめKdが上昇し、ついで減少した後、一定の値に近づく特徴的な過程がみられた。この点については花崗岩・フミン酸、フミン酸・Sr、Sr・花崗岩の各々の平衡に達する過程について、さらに実験によって明らかにする必要がある。

pH依存実験に関しては、今回の実験条件では、フミン酸を含まない系の方が、Kdが小さくなる結果を得た。岩石表面とフミン酸の間でSrイオンによる架橋形成効果が寄与している可能性がある。

Sr濃度依存実験では濃度の増加にともなってKdが減少することが分かった。

フミン酸濃度依存実験では特に濃度依存は認められなかった。

本年度用いたAldrich製のフミン酸と、昨年度用いた和光純薬(株)製フミン酸を用いたSrの収着挙動について、明らかな違いを見いだすことができた。前者では、pH1程度の強い酸性にならないと沈殿が生じないのに対し、後者では、相対的に弱い酸性で沈殿が生じた。また、前者では、0.1 μ 以上の孔径のフィルタで、Sr濃度依存にほとんど濾過の効果が見られなかったのに対し、後者では、顕著な効果が見られた。今後、フミン酸の精製を更に注意深く行うとともに、プロトン交換容量、イオン交換容量、金属イオン含有量など、特性を評価したフミン酸について、核種収着に対する影響を検討する。さらに、限外濾過、超遠心分離技術も用いて研究を進める必要がある。

参考文献

- (1)N. Paxeus, B. Allard, Olofsson and M. Bengtsson, "Humic Substances in Ground Waters", in Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX (1986).
- (2)F. J. Stevenson, "Humus Chemistry", John Wiley & Sons, New York(1982).
- (3)歌田 実、"岩石・鉱物試料"、地層処分研究成果報告会論文集、動燃、原安協(S. 61.11)
- (4)村上 悠紀夫、小林 昌敏 等、"放射線データブック"、地人書館(1982)
- (5)大橋弘士、佐藤正知、「生物圏での核種移行等環境リスク評価に関する研究(Ⅱ)」、PNC-PJ1600 92-007(1992)
- (6)菅野 卓治、「核種移行におけるフミン物質とコロイドの影響」、(1991)
- (7)L. Carlsen, "The Role of Organics on the Migration of Radionuclides in the Geosphere", EUR 12024 EN(1989).
- (8)L. Carlsen, P. Lassen and V. Moulin, "Flocculation Behavior of Humic Substances in the Presence of Cation: Consequences on the Migration Behaviour of Actinides in Geosphere", Waste Manage. 12, 1-6(1992).
- (9)V. Moulin and D. Stammose, "Effect of Humic Substances on Americium(Ⅲ) Retention onto Silica", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 127, 723(1989).
- (10)E. L. Bertha and G. R. Choppin, "Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(Ⅲ) and Am(Ⅲ)", J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 655-658 (1978).
- (11)G. Buckau, R. Stumpe and J. I. Kim: "Americium Colloid Generation in Groundwaters and its Speciation by Laser-induced Photoacoustic Spectroscopy, J. Less-Common Metals, 122, 555-562(1986).
- (12)J. I. Kim and T. Sekine, "Complexation of Neptunium(V) with Humic Acid", Radiochim. Acta, 55, 187-192(1991).
- (13)J. Schubert, J. Phys. Coll. Chem. 52, 340 (1948).
- (14)M. S. Ardakam and F. J. Stevenson, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 884 (1972).